

WEST

☐ Generate Collection

JP 6-49368

L9: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 22, 1994

PUB-NO: JP406049368A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06049368 A

TITLE: RESIN COMPOSITION FOR AUTOMOTIVE REPAIR COATING MATERIAL

PUBN-DATE: February 22, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KUMADA, HAJIME

MARUYAMA, KAZUYOSHI

TOKUNAGA, KOJI

MURAKAMI, YOICHI

YOKOYAMA, YUKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

APPL-NO: JP05008346

APPL-DATE: January 21, 1993

INT-CL (IPC): C08L 101/02; C09D 125/08; C09D 133/00; C09D 163/00; C09D 175/04; C09D 201/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition for automotive repair coating material excellent in gloss, driability and build by mixing a specified modified vinyl copolymer as a base with optionally other specified components.

CONSTITUTION: The composition comprises 60-100 wt. % drying-oil-fatty-acid- modified vinyl copolymer, as a base, obtained by effecting the addition reaction of 100 pts.wt. epoxy vinyl copolymer obtained by copolymerizing 5-25wt.% epoxy vinyl monomer (e.g. glycidyl methacrylate) with 0.1-10wt.% alkyd resin containing a copolymerizable unsaturation (e.g. Beckosol, a product of Dainippon Ink and chemicals Inc.) 1-60wt.% aromatic vinyl monomer (e.g. styrene) and 5-93.9 (the total being 100wt.%) vinyl monomer (e.g. methyl methacrylate) copolymerizable therewith (with) a drying oil fatty acid (e.g. linseed oil fatty acid) of an iodine value of 100-200, at most 40wt.% cellulose derivative, and at most 10wt.% ultraviolet absorber or drier and/or poly-isocyanate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49368

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 101/02		7242-4 J		
C 0 9 D 125/08	P F B	9166-4 J		
133/00	P G E	7921-4 J		
163/00	P J M	8830-4 J		
175/04	P H R	8620-4 J		

審査請求 未請求 発明の数1(全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-8346
(62)分割の表示 特願昭58-140130の分割
(22)出願日 昭和58年(1983)7月30日

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 熊田 肇
大阪府岸和田市戎町7-25
(72)発明者 丸山 一芳
大阪府泉南郡熊取町大字五門312-124
(72)発明者 徳永 幸次
大阪府岸和田市東ヶ丘808-439
(72)発明者 村上 陽一
大阪府泉南郡熊取町大久保920-110
(72)発明者 横山 幸夫
大阪府大阪市東住吉区湯里2-3-6
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 自動車補修塗料用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 光沢、乾燥性ならびに肉持感に優れるし、加えて、下地塗膜ないしは既設塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い、自動車補修塗料用樹脂組成物を提供すること。

【構成】 特定の乾性油脂脂肪酸変性ビニル系共重合体を必須のベース樹脂成分とし、セルローズ誘導体および紫外線吸収剤をも、さらには、ドライヤーおよび／またはポリイソシアネートをも含有せしめることから成る、自動車補修塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ基含有ビニルモノマーの5～25重量%、芳香族系ビニルモノマーの1～60重量%、共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂の0.1～10重量%、およびこれらと共重合可能な他のビニルモノマーの5～93.9重量%を、合計が100重量%となるように選んで共重合せしめ、次いで、かくして得られるエポキシ基含有ビニル共重合体の100重量部に対し、ヨウ素価が100～200なる乾性油脂脂肪酸を、5～60重量部となる割合で付加反応せしめて得られる、乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体(A)の60～100重量%と、40重量%以下の適量のセルローズ誘導体(B)とからなる混合物に対して、さらに、10重量%以下の適量の紫外線吸収剤(C)を配合せしめるか、あるいは、さらに、ドライヤー(D)および/またはポリイソシアネート(E)をも配合せしめることを特徴とする、自動車補修塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる自動車補修塗料用樹脂組成物に関する。更に詳細には、本発明は、特定の乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体を必須の成分とし、セルローズ誘導体および/または紫外線吸収剤を、さらに、ドライヤーおよび/またはポリイソシアネートをも含んで成る、とりわけ、光沢、乾燥性ならびに肉持感などに優れ、しかも、下地塗膜ないしは既設塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い自動車補修塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在の処、自動車補修用の塗料としては、架橋に与からないラッカー系のものと、架橋に与かるウレタン系のものとがあり、そのうち、ウレタン系のもは硬化性であって、塗膜性能がすぐれている処から、上塗り用と下塗り用とを問わず、需要が増大している。

【0003】ところが、このウレタン系のもは塗膜性能の良さととは逆に、概して速乾性であるとは言えず、その上、使用されている溶剤の如何によっては、既に塗装されている旧塗膜(既設塗膜)や、上塗りと下塗りとが、或る組み合わせで使用されたときに、ラッカー系のプライマーサーフェーサーを侵してチヂミやリフティングを起こすことがあり、旧塗膜がどのようなものであるかを見分けることが、自動車補修塗装を行なうにさいして、この補修塗装を失敗させないための重要なノウハウとなっている。

【0004】したがって、旧塗膜におけるチヂミやリフティングを起こしにくい自動車補修塗装用塗料の出現が当業界における切なる要望にまでなっている。ところで、ラッカー系のもは古くから自動車補修塗料として使用されていて、速乾性で使い易いという反面、塗膜

性能、光沢または外観がウレタン系のものに比して劣るし、架橋に与からないために塗膜性能が、同様にウレタン系のものに比して数段劣っている。

【0005】したがって、こうしたラッカー系とウレタン系との双方の欠陥を補うことのできるような塗料系の出現が望まれている。これとは別に、エポキシ基含有アクリル共重合体に乾性油脂脂肪酸を付加させて空気硬化性の樹脂を得るという方法は既に英国特許第767476号明細書に開示されており、またこのような方法によって得られた樹脂が顔料に対する湿潤不足によって光沢不足となっている欠点を解消すべく提案されたのが特開昭53-51232号および53-99231号公報に記載されているような改良方法であると言えよう。

【0006】しかしながら、上記の如き各改良方法はいずれも、乾性油脂脂肪酸をアクリル樹脂中のグリシジル基に付加せしめたのちに、さらに無水テトラヒドロフタル酸の如き無水ジカルボン酸でエステル化せしめるという方法である処から、(1)アクリル共重合体の製造と、(2)該共重合体への乾性油脂脂肪酸の付加による変性と、さらに(3)該脂肪酸変性共重合体と無水ジカルボン酸とのエステル化との三段階からなる総反応時間の伸長化と、反応コントロールの複雑化とを招来し、生産上のコストアップ化となるものであるために、好ましい方法であるとは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明者らは上述した如き実状に鑑み、より簡便な方法によって、顔料に対する湿潤性が良好であって、しかも、光沢にすぐれた乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体を得るべく、加えて、該変性共重合体を使用して、速乾性で光沢にも肉持感にもすぐれ、しかも、下地塗膜あるいは旧塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い自動車補修塗料用の樹脂組成物を得るべく、鋭意、検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、基本的には、エポキシ基含有ビニルモノマーの5～25重量%、芳香族系ビニルモノマーの1～60重量%、共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂の0.1～10重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマーの5～93.9重量%を、合計が100重量%となるように選んで共重合せしめ、次いで、かくして得られるエポキシ基含有ビニル共重合体の100重量部に対して、ヨウ素価が100～200なる乾性油脂脂肪酸を、5～60重量部となる割合で付加反応せしめて得られる、乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体(A)の60～100重量%と、40重量%以下の適量のセルローズ誘導体(B)とからなる混合物に対して、さらに、該混合物の重量を基準として、10重量%以下の適量の紫外線吸収剤(C)を配合して成るか、あるいは、さらに、ドライ

ヤー(D)および/またはポリイソシアネート(E)をも配合して成る、自動車補修塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0009】ここにおいて、前記したヨウ素価が100~200なる乾性油脂脂肪酸として代表的なものには、棉実油、大豆油、米糠油、脱水ひまし油、あまに油、トール油または支那桐油などの天然油脂の脂肪酸や、「ハイジエン」、「ハイジエンH」、「ハイジエンS」、「SK共役脂肪酸#20」〔以上、綜研化学(株)製品〕または「パモリン(PAMOLYN)200、300」(米国ハーキュレス社製品)の如き合成乾性油脂脂肪酸などであるが、これらは単独であるいは任意の割合で混合させて用いることができ、また、かかる脂肪酸系のヨウ素価を調整するために、場合によっては、やし油脂脂肪酸、ひまし油脂肪酸、オクチル酸、ラウリン酸、「パーサティック酸」(オランダ国シエル社製の合成乾性油脂脂肪酸)、ステアリン酸またはヒドロキシステアリン酸などのヨウ素価が100未満の脂肪酸や飽和脂肪酸を、得られる変性ビニル共重合体(A)の空気乾燥性を損わない範囲内の量でならば、前掲した如き乾性油脂脂肪酸と混合して使用することもできるのは勿論である。

【0010】前掲の如き乾性油脂脂肪酸の使用量としては、前記エポキシ基含有ビニル共重合体の100重量部に対して5~60重量部、好ましくは、10~50重量部となる割合が適当である。この使用量が5重量部未満の場合には、目的変性共重合体(A)が空気硬化性に乏しいものとなり、塗膜も充分な三次元構造のものが得られなくなるために物性や耐溶剤性が劣化することになるし、一方、60重量部を超える場合には、黄変し易くなったり、耐候性も低下するようになる上に、得られる塗膜の架橋が進み過ぎる結果、可撓性が損なわれ、脆い塗膜となり、いずれも実用に供し得ない。

【0011】次に、前記したエポキシ基含有ビニル共重合体について述べることにすると、まずエポキシ基含有ビニルモノマーとして代表的なものには、グリシジル(メタ)アクリレート、 β -メチルグリシジル(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アリルグリシジルエーテルをはじめ、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸もしくはイタコン酸の如き不飽和モノないしジカルボン酸、またはかかる不飽和ジカルボン酸と一価アルコールとのモノエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸類や、「HOA-MP」もしくは「HOA-HS」〔以上、大阪有機化学(株)製のカルボキシル基含有アクリルモノマー〕などのカルボキシル基含有化合物、あるいはモノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレートや、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートもしくはジ-2-ヒドロキシエチルフタレートなどの水酸基含有ビニルモノマーとマレイン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ベ

ンゼントリカルボン酸、「ハイミック酸」〔日立化成工業(株)製品〕、トデシニルこはく酸、こはく酸またはテトラクロルフタル酸などのポリカルボン酸(無水物)との等モル付加反応によって得られる付加物などの如き各種の不飽和カルボン酸に、「エビクロルヒドリン200、400、441、850もしくは1050」〔大日本インク化学工業(株)製のエポキシ樹脂〕、「エビコート828、1001もしくは1004」(シエル社製のエポキシ樹脂)、「アラルダイト6071もしくは6084」(スイス国チバ・ガイギー社製のエポキシ樹脂)、「チッソノックス221」〔チッソ(株)製のエポキシ化合物〕または「デナコールEX-810」〔長瀬産業(株)製のエポキシ化合物〕の如き、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する各種のポリエポキシ化合物を、等モル比で付加反応せしめて得られるエポキシ基含有重合性化合物などがあって、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、反応性、反応行程数、最終生成物の粘度または価格などを考慮すれば、グリシジル(メタ)アクリレートや β -メチルグリシジル(メタ)アクリレートなどの比較的分子量の低いタイプのモノマーが最も使い易い。

【0012】当該エポキシ基含有ビニルモノマーは5~25重量%なる範囲で用いられるが、当該モノマーの中のエポキシ基は前掲した如き乾性油脂脂肪酸との反応に与かるものである処から、当該モノマーの使用量は主としてこの乾性油脂脂肪酸の使用量に依存して決定されるべきことは言うまでもなく、通常、この乾性油脂脂肪酸カルボキシル基の1当量当り1.0~1.25当量となる範囲のエポキシ基となる割合で使用されるのが、反応速度の点と、残存カルボキシル基が塗膜に及ぼす悪影響を予防しう点とから好ましい。

【0013】また、前記した共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂は、酸化チタン、弁柄の如き吸油量の小さい顔料は言うに及ばず、とくにキナクリドン系、フタロシアニン系、アゾ系などの如き有機顔料やカーボン・ブラックの如き分散性のよくない、吸油量の比較的大きい顔料の分散性を改善したい場合に使用されるものであって、その意味において、当該アルキド樹脂は塗膜性能それ自体には余り関与しないものと言える。

【0014】当該アルキド樹脂としては、油または脂肪酸で変性されたもの、あるいはこれらによって変性されていない、いわゆるオイルフリー・アルキド樹脂のいずれも用いられるが、本発明においては、これら各アルキド樹脂のうち、特に各ビニルモノマーと共重合性のある不飽和結合を有するタイプのものが、本発明においては適している。

【0015】当該アルキド樹脂としては、オクチル酸、ラウリン酸、ステアリン酸もしくは「パーサティック酸」の如き飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸もしくはリシノール酸の

5

如き不飽和脂肪酸：「バモリン200、300」、支那桐油（脂肪酸）、あまに油（脂肪酸）、脱水ひまし油（脂肪酸）、トール油（脂肪酸）、棉実油（脂肪酸）、大豆油（脂肪酸）、オリーブ油（脂肪酸）、サフラワー油（脂肪酸）、ひまし油（脂肪酸）もしくは米糠油（脂肪酸）の如き（半）乾性油（脂肪酸）または水添やし油（脂肪酸）、やし油（脂肪酸）もしくはパーム油（脂肪酸）の如き不乾性油（脂肪酸）などの油または脂肪酸の1種あるいは2種以上の混合物を使用し、あるいは使用せずに、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールもしくはソルビトールの如き多価アルコール類の1種あるいは2種以上と、安息香酸、p-トープチル安息香酸、（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、フタル酸、テトラクロロ（無水）フタル酸、ヘキサクロロ（無水）フタル酸、テトラプロモ（無水）フタル酸、トリメリット酸、「ハイミック酸」、（無水）こはく酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸またはしゅう酸などのカルボン酸の1種または2種以上とを常法により、さらに必要に応じて、「カーデュラE」（シエル社製品）などの脂肪酸のグリシジルエステルのようなモノエポキシ化合物、「エビクロン200、400」、「エビコート828、1001」のようなポリエポキシ化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートもしくは4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などのジイソシアネート類、これらの各ジイソシアネート類と上記多価アルコール類や水との付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士の（共）重合により得られるイソシアヌル環を有するポリイソシアネート類の1種もしくは2種以上で、前記した多価アルコール類やカルボン酸の一部を置き換えて、常法により反応させて得られるものが適当である。

【0016】このさい、当該アルキド樹脂として共重合性の不飽和結合を有しない、または少ない飽和脂肪酸ないしは不乾性油（脂肪酸）変性タイプとか、あるいは油または脂肪酸で変性されていないオイルフリー・アルキド樹脂なるタイプのものについては、他の各ビニルモノマーのグラフト点となるべき共重合性不飽和結合を、（無水）マレイン酸やフマル酸などの不飽和カルボン酸を用いて当該アルキド樹脂中に導入せしめることが必要であることは言うまでもない。

【0017】そして、このようにして得られる当該アルキド樹脂の使用量としては、10重量%を超えないような範囲内であれば、それこそ、0.1重量%という微量を下限として、いずれの量であってもよく、好ましく

6

は、1~5重量%なる範囲内であるが、とにかく、10重量%を超えて余りに多量に用いるときは、耐溶剤性ならびに耐汚染性などが劣るようになってくる。しかも、重合時において、当該アルキド樹脂中のカルボキシル基と、前記エポキシ基含有ビニルモノマー中のエポキシ基とが反応してゲル化し易くなるなどの欠点が出てくるので好ましくないし、一方、0.1重量%未満の場合ともなると、とにかく、前述したように、吸油量の比較的大きい顔料の分散性を改善するという、つまり、顔料分散性の改善の効果が期待できなくなる。

【0018】したがって、当該アルキド樹脂の使用量としては、上述した如き範囲内で、これらの基同士の間によってゲル化が起こらないように、通常は、0.1~10重量%なる範囲内を、好ましくは、1~5重量%なる範囲内を適切なものとし、かかる範囲内で、酸化、油長、共重合性不飽和結合の量ならびに当該アルキド樹脂の分子量や、得られる変性共重合体（A）の分子量などを考慮して決定するのがよい。

【0019】次に、前記した芳香族系ビニルモノマーとして代表的なものには、スチレン、 α -メチルスチレン、p-トープチルスチレンまたはビニルトルエンなどがあるが、就中、スチレンが価格の点で最も好ましい。そして、当該芳香族系ビニルモノマーの使用量としては60重量%を超えて多量に用いられるときは、得られる塗膜の耐候性が劣って屋外用の塗料用樹脂として不向きなものとなるから、使用する場合には60重量%以内で、好ましくは、1~60重量%なる範囲内で光沢、肉持感ならびに耐候性などの如き各要求性能に応じて、適宜、決定されるべきである。光沢、肉持感、レベリング性ならびに耐候性などのバランスからは、10~50重量%なる範囲内が好ましい。

【0020】さらに、以上に掲げられたエポキシ基含有ビニルモノマー、芳香族系ビニルモノマーおよび共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂と共重合可能な他のビニルモノマーの代表的なものを挙げれば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジプロモプロピル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニル（メタ）アクリレートまたはアルコキシアルキル（メタ）アクリレートの如き各種の（メタ）アクリレート類；マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニルまたは「ベオバ」（シエル社製のビニルエステル）の如きビニルエステル類；「ビスコートBF、BFM、3Fもしくは3FM」

〔大阪有機化学(株)製の含フッ素系アクリルモノマー〕、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-パーフルオロシクロヘキシルオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如き(パー)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類もしくは不飽和カルボン酸エステル類などの含フッ素化合物;あるいは(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルもしくはフッ化ビニリデンなどのオレフィン類である。

【0021】また、水酸基含有ビニルモノマーとして代表的なものには2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアシルエステル類; (メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き不飽和モノマーないしはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価アルコールとのモノエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸; 上記 α 、 β -不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類と前記した如き各種のポリカルボン酸(無水物)との付加物と、「カーデュラE」、やし油脂酸グリシジルエステルもしくはオクチル酸グリシジルエステルの如き1価カルボン酸のモノグリシジルエステル類またはブチルグリシジエーテル、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドの如きモノエポキシ化合物と付加物; またはN-メチロール化アクリルアミドの如きメチロール基含有化合物あるいはヒドロキシエチルビニルエーテルなども使用できるが、かかる水酸基含有ビニルモノマーの如き官能基を含んだモノマー類にあつては、ゲル化に至らぬように使用量を決定する必要があるのは無論であり、当該水酸基含有ビニルモノマー中の水酸基と前記(β -メチル)グリシジル(メタ)アクリレート中の(β -メチル)グリシジル基との反応によるゲル化が起こらぬようにその量を決定すべきである。

【0022】次に、前記したセルローズ誘導体(B)としては、通常、塗料用として用いられるものであればいずれも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを挙げればニトロセルローズ、セルローズアセテート、セルローズアセテートプロピオネート、セルローズアセテートブチレート、メチルセルローズ、エチルセルローズ

またはベンジルセルローズなどである。

【0023】当該セルローズ誘導体は乾燥性、耐ガソリン性および付着性などをさらにレベルアップさせる必要がある場合に用いられたいが、そのさいの使用量としては40重量%以下、好ましくは、30重量%以下が適当であり、所望によりジブチルフタレートまたはジオクチルフタレートなどの如き公知慣用の可塑剤を併用することを何ら妨げるものではない。この使用量が40重量%を超える場合には、耐汚染性、耐水性ならびに耐湿性などが目立って低下するようになるので好ましくない。

【0024】また、前記した紫外線吸収剤(C)は本発明組成物の耐久性をさらに一層レベルアップさせる必要がある場合に用いられる成分であり、その都度、添加混合せしめればよいが、その場合には前記変性共重合体(A)とセルローズ誘導体(B)との総重量を基準として0~10%なる範囲で用いられたい。その使用量が10%を超えて多く用いられれば効果は大きい反面、耐水性が低下したり、コスト面でも不利になってくることが多い。

【0025】当該紫外線吸収剤(C)の代表的なものを示せば、ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノン; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-アミル-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-アミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチル-フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール; フェニルサリシレート、4-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレート; エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート; ヒドロキシ-5-メトキシ-

アセトフェノン、2-ヒドロキシナフトフェノン；2-エトキシエチル-p-メトキシシナメート；ニッケルビスオクチルフェニルスルファイド；4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケートまたは「チヌビン292」(チバ・ガイギー社製品) などであり、これらは単独の使用でも2種以上の併用でもよい。

【0026】さらに、有効性を増すために、あるいは「スミライザーBHT」〔住友化学工業(株)製品〕、「シーノックスBCS」〔白石カルシウム(株)製品〕、「イルガノックス1010もしくは1076」(チバ・ガイギー社製品)、「ノクライザーTNP」〔大内新興(株)製品〕または「アンチオキシダントKB」(西ドイツ国バイエル社製品)などの如き、周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。

【0027】次に、前記したドライヤー(D)としては、通常、塗料用として慣用されているものであればいずれでもよいが、そのうちでも特に代表的なものとしてはコバルト、バナジウム、マンガ、セリウム、鉛、鉄、カルシウム、亜鉛、ジルコニウム、セリウム、ニッケルもしくは錫などのナフテン酸塩、オクチル酸塩または樹脂酸塩などであるが、その使用量としては慣用量の中から、このドライヤーの種類、各成分の組み合わせあるいは要求性能などに応じて適宜決定すればよい。

【0028】そのさいに、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドもしくはト-ブチルパーベンゾエートなどの有機過酸化物を少量併用して当該ドライヤーの使用効果を高めることもできる。また、顔料分散剤またはレベリング剤などの公知慣用の塗料用添加剤を併用することもできる。

【0029】さらに、前記したポリイソシアネート(E)として代表的なものには、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート；またはイソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-(ないしは2, 6-)ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)もしくは1, 3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネートなどの如きジイソシアネート類、あるいはこれらの各ジイソシアネート類と前記多価アルコール類、イソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル系樹脂(油変性タイプのものも含む)、アクリル系共重合体(スチレンをモノマー成分とするものも含む)または水などの付加物、さらにはビュレット体あるいは上記した各ジイソシアネート同士の(共)重合体(オリゴマーも含

む)などがある。

【0030】ところで、当該ポリイソシアネートを使用するに当っては、紫外線により黄変したり、クラックを生じたりする芳香族ジイソシアネートやそれらの誘導体の使用は上塗り用としては不適当で、専ら、耐候性の余り必要としないプライマーサーフェーサーやシャシーブラック、あるいは耐チップング塗料などの如き下塗り塗料に適している。したがって、こうした場合には、上塗り用としては耐候性の良い脂肪族ジイソシアネートや脂環式ジイソシアネート、あるいはそれらの各種誘導体などをを用いればよい。当該ポリイソシアネートの使用量としては、 $\text{OH/NCO}=1/0.1 \sim 1/1.2$ なる当量比が適当である。

【0031】本発明組成物を得るに当っては、まず、前記エポキシ基含有ビニル共重合体を、通常、溶液重合で調製したのち、次いでこの共重合体に、前記した乾性油脂肪酸を付加せしめて目的とする脂肪酸変性ビニル共重合体(A)を得るものではあるが、この第一段目の反応とも言うべき共重合反応においては、エポキシ基含有ビニル共重合体のポリマー転化率が、通常においては、95%以上確保されたのちであれば、もはや該共重合反応の完結を待たずとも、乾性油脂肪酸を加えて、第二段目の反応とも言うべき付加反応を進めることができるので有利である。

【0032】また、反応温度も格別制限を受けるものではなく、共重合反応時には前記した如き各成分化合物の重合に適した温度、つまり通常採用されている50~140℃なる範囲内の温度であればよく、他方、付加反応時には前記した如き各反応成分の付加に適した温度、つまり、110~180℃なる範囲の温度であればよく、とくに付加反応時には、この反応を促進すべく高温となすこともできるので、これまた有利である。

【0033】さらに、付加反応を促進させるためにエポキシ基の開環触媒を用いてもよく、その場合には公知慣用の触媒がいずれも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものにはトリエチルアミン、ジエチレントリアミンもしくはイミダゾールの如き3級アミン類、BF₃ 錯体または燐酸もしくは硫酸の如き酸類などである。また、重合を行なうに当って用いられる重合開始剤としては公知慣用のものであればいずれでも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを例示すれば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルパーベンゾエート、ト-ブチルパーオクテート、ジ-ト-ブチルパーオキシドなどである。

【0034】溶剤も公知慣用のものが使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを挙げればトルエンもしくはキシレンの如き芳香族系、酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはセロソルブアセテートの如きエステル系、メタノールもしくはブタノールの如きアルコール系、またはメチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如

10

20

30

40

50

11

キケトン系などであり、さらにはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油ナフサまたはミネラルスピリットの如き脂肪族ないしは脂環式系の溶剤も使用可能であり、とくに、脂肪族系や脂環式系溶剤は旧塗膜を侵しにくい塗料を得るためには欠くべからざるものである。

【0035】かかる溶剤の種類、組み合わせ、そして使用量としては、前記乾性油脂脂肪酸の使用量や、エポキシ基含有ビニル共重合体中のビニル部分の使用量などを考慮の上で、適宜、決定することができる。このようにして得られる乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体は、アルキド樹脂をグラフトさせた乾性油脂脂肪酸変性ビニル共重合体という形をとっていることから、アルキド樹脂の良好な顔料への湿潤性によってすぐれた光沢がもたらされるし、かかる特長な構造の故に、ドライヤーを配合することで空気硬化も可能であるといった利点を有するものである。

【0036】また、本発明においては、エポキシ基含有ビニル共重合体の調製中、つまりラジカル重合中にアルキド樹脂が単にラジカル重合だけではなく、前記特定量の範囲内でのアルキド樹脂中のカルボキシル基が前記エポキシ基含有ビニルモノマー中のエポキシ基との付加反応も進行する結果、得られる変性共重合体(A)はその分子量分布も広いものであることから、顔料分散性にもすぐれていると共に、肉持感と下地素地との密着性にもすぐれるという特長を有するものが得られるといった利点もある。

【0037】本発明組成物は前述した如き当業界における種々の要望に合致し適合するものである。すなわち、本発明の自動車補修塗料用樹脂組成物は、第三のタイプの自動車補修塗料と言ってよく、変性共重合体(A)中に含有される乾性油脂脂肪酸残基に基づく酸化重合による架橋反応あるいは変性共重合体(A)中に若干存在している水酸基と、それに対して配合されるポリイソシアネート(E)との架橋反応、さらには、これら両者の架橋反応なる三つのタイプの架橋反応が、1種類の変性ビニル共重合体(A)について、所望に応じて採用できるし、かつ、こうした架橋反応を通してすぐれた性能の塗膜が得られるという特異な組成物であるということが出来る。

【0038】本発明組成物の必須成分としての前記変性ビニル共重合体(A)には乾性油脂脂肪酸が導入されているために、本発明組成物は、全体として、ウレタン系に使用されているアクリルポリオール用の溶剤よりも溶解力の弱い溶剤(弱溶剤)に溶解され易くなっていることから、弱溶剤を多量に使用できるという利点があり、したがって旧塗膜を侵しにくい補修用塗料を得ることができる。

【0039】さらに、エポキシ基含有ビニル共重合体に乾性油脂脂肪酸を付加反応させるという独得の手法によ

12

り、本発明組成物の必須成分たる変性共重合体(A)は水酸基を有することにもなるし、加えて、本発明においては、所要により、エポキシ基含有ビニルモノマーの他にも、水酸基含有ビニルモノマーをも併用することができるから、このようにすれば、更に水酸基を含有せしめることもでき、その結果、ポリイソシアネート(E)を配合せしめることによってウレタン架橋硬化の手法も採れるし、さらにはドライヤー(D)による酸化重合架橋硬化と、このウレタン架橋硬化との二つの架橋反応による硬化の手法をも採れるという利点がある。

【0040】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0041】

参考例1〔変性ビニル共重合体(A)の調製例〕

温度計、還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに、キシレンの800部、「ベッコゾールP-470-70」〔大日本インキ化学工業(株)製の長油アルキド樹脂〕の71部およびジメチルパーオキシド(以下、DTBPOと略記する。)の2部を仕込んで125℃に昇温し、同温度になったところで、スチレン(St)の400部、メチルメタクリレート(MMA)の300部、アクリロニトリル(AN)の55部、グリシジルメタクリレート(GMA)の125部、エチルアクリレート(EA)の70部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の10部、ジメチルパーオキド(TBPO)の7部およびジメチルパーベンゾエート(TBPB)の4部からなる混合物を5時間で滴下し、滴下終了後も同温度に5時間保持させて不揮発分(NV)が53.9%となったところで、あまに油脂脂肪酸の50部と大豆油脂脂肪酸の150部と2-メチルイミダゾール(2MIZ)の0.2部とを加えて同温度でグリシジル基とカルボキシル基との付加反応を行なうこと13時間にして、NVが60.3%で、粘度(ガードナー; 以下同様)がZ₆で、酸価が2.6なる脂肪酸変性ビニル共重合体の溶液を得たが、このものにキシレンの400部を加えてNVを50%に調整した。

【0042】かくして得られた樹脂溶液はNVが50.1%で、粘度がY-Zで、色数(ガードナー; 以下同様)が5~6で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による数平均分子量(以下、M_nと略記する。)が8,300なる透明な溶液であった。以下、これを変性共重合体(A-1)と略記する。

【0043】参考例2(同上)

参考例1と同様のフラスコに、「ベッコゾール1343」(同上社製の中油アルキド樹脂)の200部、ターペンの1,300部およびDTBPOの3部を仕込んで120℃に昇温し、同温度でStの300部、MMAの

13

300部、GMAの200部、*n*-ブチルアクリレート(BA)の100部、AIBNの15部、TBPOの10部およびTBPBの2部からなる混合物を5時間で滴下し、さらに同温度で12時間保持して重合を続行せしめてNVが42.0%なる、この段階ではターペンに溶解していない白色ワックス状のビニル共重合体を得られた。

【0044】次いで、この共重合体に棉実油脂脂肪酸の100部と脱水ひまし油脂脂肪酸の300部とを加えて150℃で、酸価が約1となるまで反応せしめた後、NVが0.8%で、粘度がZ-Z₁で、酸価が1.1で、色数が1~2で、かつM_nが7,200なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体(A-2)と略記する。

【0045】参考例3(同上)

参考例1と同様のフラスコに、キシレンの1,200部、「ベッコゾールP-470-70」の29部、DTBPOの4部を仕込んで125℃に昇温して同温度になった所でStの200部、MMAの230部、GMAの125部、BAの100部、*n*-ブチルメタクリレート(BMA)の225部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)の100部、AIBNの5部、TBPOの3部およびTBPBの5部からなる混合物を5時間で滴下し、さらに同温度で重合を続行させてNVが44%になった所で、あまに油脂脂肪酸の100部とサフラワー油脂脂肪酸の100部とBF₃エーテラートの0.02部とを加えて酸価1付近まで反応させた後、NVが50.5%で、粘度がZ₄で、色数が2で、酸価が1.8で、水酸基価が35で、かつM_nが14,000なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体(A-3)と略記する。

【0046】参考例4(同上)

参考例1と同様のフラスコに、キシレンの1,075部、「ベッコゾールJ-571」(同上社製の長油アルキド樹脂)の125部およびDTBPOの4部を仕込んで125℃に昇温し、同温度になった所で、Stの400部、BMAの200部、GMAの50部、2-HEMAの100部、ANの50部、BAの100部、TBPOの18部、TBPBの4部からなる混合物を4時間で滴下し、12時間重合を続行させたのち150℃に昇温して、脱水ひまし油脂脂肪酸の100部を加えて酸価1付近まで付加反応を続行させた後、NVが49.3%、粘度がZ₁、酸価が1.2、水酸基が30、色数が5~6、M_nが11,000なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体(A-4)と略記する。

【0047】参考例5(同上)

還流冷却器の代わりに、水分分離器を付すように変更させた以外は、参考例1と同様のフラスコに、イソフタル酸545部、アジピン酸248部、ネオペンチルグリコール362部、トリメチロールアロパン276部および

14

フマル酸18部を仕込んでN₂気流中で、180℃3時間反応させ、次いで2時間かけて220℃まで昇温させて反応を続行せしめ、同温度で固形分酸価が約6となった時点で降温したのち、キシレン/酢酸ブチル=50/50(重量比)なる混合溶剤でNVを60%に希釈させて、粘度がH-I、酸価が3.8、水酸基価が81、色数が2なる重合性不飽和結合含有のオイルフリー・アルキド樹脂溶液を得た。

【0048】次いで、この樹脂溶液の34部とキシレンの1,200部およびDTBPOの5部とを参考例1と同様のフラスコに仕込んで125℃に昇温し、同温度になった所でSt300部、MMA30部、*n*-ブチルメタクリレート(*n*-BMA)100部、GMA125部、BMA285部、2-HEMA40部、BA100部、AIBN8部、TBPO3部およびTBPB5部からなる混合物を5時間かけて滴下し、さらに同温度で重合を継続せしめてNVが44%になった所で、あまに油脂脂肪酸の100部、サフラワー油脂脂肪酸の100部およびBF₃エーテラートの0.04部を加えて酸価1付近まで反応させた後、NVが50.1%、粘度がY-Z、酸価が1.9、色数が2、水酸基価が25で、かつM_nが12,000なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体(A-5)と略記する。

【0049】参考例6(同上)

Stの代わりに同量の*n*-BMAを用いるように変更させた以外は、参考例2と同様に、NVが50.6%、粘度がY、色数が2、酸価が1.5で、かつM_nが7,100なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体(A-6)と略記する。

【0050】参考例7(同上)

200部のStの代わりに、100部の*n*-BMA、50部の*N*-*i*-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレートおよび50部の「ビスコート8F」〔大阪有機化学(株)製のオクタフルオロブチルメタクリレート〕を用いるように変更させた以外は、参考例3と同様にNVが49.8%、粘度がZ₃、色数が2、酸価が1.7、水酸基価が35で、かつM_nが14,000なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体(A-7)と略記する。

【0051】参考例8(同上)

参考例1と同様のフラスコに、キシレンの818部とDTBPOの2部とを仕込んで125℃に昇温し、同温度になってからは、BAの量を120部に変更させた以外は、参考例1と同様に行なってNVが54.1%になった所で、あまに油脂脂肪酸の50部と大豆油脂脂肪酸の150部と2-MIZの0.2部とを加えて酸価2.5付近まで付加反応を続けた。次いで、ここへ400部のキシレンを加えてNVを50%に調整させた後、NVが49.8%、粘度がY、色数が5~6、酸価が2.2で、かつM_nが8,000なる透明な樹脂溶液が得られ

15

た。以下、これを変性共重合体(A-8)と略記する。

【0052】参考例9(同上)

「ベッコゾール1343」の使用を一切欠如し、ターペンの使用量を1,400部とし、かつNVが41.8%なる白色ワックス状のビニル共重合体を得られるように変更させた以外は、参考例2と同様に行なった処、NVが50.1%、粘度がY-Z、酸価が1.0、色数が1~2で、かつ、Mnが7,000なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体(A-9)と略記する。

【0053】参考例10(同上)

3.4部の重合性不飽和結合含有オイルフリー・アルキド樹脂溶液の代わりに、20部のBMAと14部のキシレンとを用い、かつ、フラスコへの初期仕込量を1,200部から1,214部に、および滴下すべきBMAの量を285部から305部に変更させた以外は、参考例5と同様にしてNVが49.9%、粘度がX-Y₂、酸価が1.8、色数が1、水酸基価が25で、かつMnが12,000なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体(A-10)と略記する。

【0054】参考例11(同上)

200部のStの代わりに同量のt-BMAを、29部の「ベッコゾールP-470-70」の代わりに、それぞれ、20部のBMAと9部のキシレンを用いるように変更し、なおかつ、これらのビニルモノマーおよび溶剤は、いずれも、初期仕込分としてでなく、滴下分として用いるように変更した以外は、参考例3と同様にして、NVが50.0%、粘度がZ₂、色数が1、酸価が1.9、水酸基価が35でかつ、Mnが14,000なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体(1-11)と略記する。

【0055】実施例1~23ならびに比較例1および2参考例1~8で得られた変性共重合体(A-1)~(A-8)を用い、かつ、第1表および第2表に示されるような「タイベークCR-93」〔石原産業(株)製ルチル型酸化チタン〕、6%ナフテン酸コバルト/24%ナフテン酸鉛=50/50(重量比)なるドライヤー、セルローズ誘導体、紫外線吸収剤および/またはポリイソシアネートをも用いて白エナメル塗料を調製した。ただし、比較例1および2は、それぞれ、アクリルウレタン系自動車補修用塗料として市販されているものを使用した場合の例である。

【0056】なお、このセルローズ誘導体としては、それぞれ、1/4秒のニトロセルローズ(1/4"NC)と、「EAB-551-0.2」〔米国イーストマン・コダック社製のセルローズ・アセテート・ブチレート(CAB)〕とを用い、また紫外線吸収剤としては「チヌビン292」/「チヌビン900」=50/50(重量比)なる混合物(両「チヌビン」は西ドイツ国チバ・ガイギー社製品)を用い、ポリイソシアネートとして

16

は、「バーノックDN-950」〔大日本インキ化学工業(株)製のヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート〕と、「コロネートEH」〔日本ポリウレタン工業(株)製のヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート〕とを用いたが、実施例2および22においては、2部のブチルベンジルフタレートなる可塑剤をも併用したし、また、セルローズ誘導体はいずれも40%メチルエチルケトン溶液として用いた。

【0057】そして、白エナメルの塗料化は塗料用ワニスの主剤成分たる変性共重合体(A)の100部と所定量の「タイベークCR-93」とに、さらに30部のキシレンと200部のガラスビーズとを加えてサンドミルにて90分間練肉せしめることにより行なって、35%なるPWCとしたが、このさい、希釈用シンナーとしてはキシレン/酢酸i-ブチル=90/10(重量比)なる混合溶剤を用いた。次いで、塗装はスプレー塗装法によったが、基材としては「ボンデライト#144」処理ダル鋼板およびガラス板を用い、硬化条件としては60℃にて20分間なる強制乾燥を採用し、各塗膜性能の試験はかかる強制乾燥後7日間放置してから行なったものである。

【0058】各試験項目のうち、「付着」試験はゴパン目を切ったのち、つまりクロスカットを入れたのち、セロファン・テープ剥離せしめたものであるし、「耐ガソリン性」の試験はレギュラー・ガソリンに2時間浸漬後の塗膜の軟化と変色の程度、およびブリストアの有無などの目視判定から総合的に評価したものであるし、「耐候性」の試験はサンシャイン・ウエザオ・メーターにて1,500時間曝露した場合と、宮崎市において2年間屋外曝露した場合とにおける、それぞれの光沢保持率(%)を以て表示したものであるし、「乾燥性」の試験は指触乾燥(単位:分)と、塗膜表面上に4枚重ねのガーゼを載せ、その上に、さらに、100gの分銅を1分間載せたのちのガーゼ跡を目視判定によったものとの2通りを行なったものであるが、この乾燥性の判定評価基準は下記によったものである。

【0059】◎ …… ガーゼ跡全くなし

○ …… ガーゼ跡少々あり

△ …… ガーゼ跡かなりあり

× …… 著しくガーゼ跡あり

【0060】なお、「リフティング性」は特に次に示されるような方法で試験され、判定評価されたものである。すなわち、A型試験法は「ボンデライト#144」処理ダル鋼板上に既に塗装されているウレタン系、熱硬化アクリル系または熱硬化ポリエステル系などの架橋型の旧塗膜に、まず市販のラッカー型プライマー・サーフェーサー〔イサム塗料(株)製の「ニューワンコート」を使用。〕を塗装し、60℃で40分間強制乾燥させて一昼夜放置後に#400耐水ペーパーで研磨し乾燥してから脱脂した塗膜の上に、さらに、実施例1~23なら

17

びに比較例1および2の各塗料を塗装するというものであり、このケースでは、リフティングが現われるのはプライマー・サーフェーサーの塗膜の部分においてである。

【0061】次に、B型試験法は上記した如き処理鋼板上に既に塗装されているニトロセルローズ・ラッカー、変性アクリル・ラッカー、ストレート・アクリル・ラッカーまたはハイソリッド・ラッカーなどのラッカー型の旧塗膜に、まず市販のウレタン系プライマー・サーフェーサー〔同上社製の「ハイブラサーフ2C」を使用。〕を塗装し、60℃で40分間強制乾燥して、一昼夜放置後に、#400耐水ペーパーで研磨し乾燥してから脱脂*

18

*した塗膜の上に、さらに、実施例1～23ならびに比較例1および2の各塗料を塗装するというものであり、このケースでは、リフティングが現われるのは旧塗膜の部分においてである。

【0062】各実施例および比較例の結果は、実施例1～20については第1表に、実施例21～23ならびに比較例1および2については第2表に、それぞれ分けて示すが、比較例1および2だけは、それぞれの表に示した。

【0063】

【表1】

第1表(1)		塗 料 配 合					
実施例	変性共重合体	主 剤	酸 化 チタン	ドライヤ ー溶液	セルロー ズ溶液	紫外線 吸収剤	ポリイソシ アネート
1	A-1	100	27	2	N 14		
2	A-1		31	2			
3	A-1		27	2		0.2	
4	A-1		27	2			
5	A-3		27	2			
6	A-3		28	2	N6.5		
7	A-3		35			0.2	B 21
8	A-3		35	1		0.2	B 21
9	A-4		27	2			
10	A-4		34				B 18
11	A-4		36		N6.5		B 18

【0064】《第1表の脚注》

N……「1/4秒のニトロセルローズ(1/4" N C)」の略記

E……「EAB-551-0.2」の略記

B……「バーノック DN-950」の略記

C……「コロネート EH」の略記

【0065】

※光沢 ……60度鏡面反射率(%)

エリクセン値……単位:mm

耐衝撃性 ……1/2インチのノッチ付、500g (荷重)、凹型

単位:mm

【0066】

※ 【表2】

第1表(2)

		塗 料 配 合					
実施例	変性共重合体	主 剤	酸 化 チタン	ドライヤー ー溶液	セルロー ズ溶液	紫外線 吸収剤	ポリイソシ アネート
12	A-4	100	28	1	N6.5		
13	A-5		28	2			
14	A-5		33				B 15
15	A-5		33	1			B 15
16	A-6		27	2			
17	A-7		34	2	E 31		
18	A-7		40		E 31		C 12
19	A-7		40	1	E 31		C 12
20	A-7		27	2			
比較例1		市販アクリルウレタン系塗料 (A)					
比較例2		市販アクリルウレタン系塗料 (B)					

【0067】

* * 【表3】

第 1 表 (3)

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
1	96	~2H	100	>7	>50	○	●	●
2	94	2H		>7	>50	○~△	●	●
3	96	~2H		>7	>50	○	●	●
4	94	~2H		>7	>50	○	●	●
5	93	~2H		>7	>50	○	●○	●○
6	93	2H		>7	40	○~△	●	●
7	95	2H		>7	>50	●	●○	●○
8	94	~3H		>7	>50	●	●○	●○
9	96	~2H		>7	>50	○	●○	●○
10	97	2H		>7	>50	●	●○	●○
11	94	2H		>7	>50	●	●○	●○

【0068】《第1表の脚注》「光沢」、「鉛筆硬度」、「付着性」、「エリクセン値」、「耐衝撃性」ならびに「耐ガソリン性」を総称して、「塗膜諸物性」とする。また、「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

* 「100」………「100/100」の意味である。

【0069】鉛筆硬度の表示における、「~H」、「~2H」および「~3H」は、それぞれ、順次、「F~H」、「H~2H」および「2H~3H」を表わすものとする。

【0070】

* 【表4】

第 1 表 (4)

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
12	95	2H	100	>7	45	○	◎	◎
13	94	~2H		>7	45	○	◎	◎
14	95	~2H		>7	>50	◎	◎~◎	◎~◎
15	95	2H		>7	>50	◎	◎~◎	◎~◎
16	92	H		>7	>50	○	◎	◎
17	91	~2H		>7	40	○	◎~◎	◎~◎
18	93	2H		>7	>50	◎	◎~◎	◎~◎
19	93	2H		>7	>50	◎	◎~◎	◎~◎
20	92	~2H		>7	>50	○	◎	◎
比1	94	F	100	>7	>50	◎~◎	×	×
比2	93	~H		>7	>50	○	×	×

【0071】《第1表の脚注》

「比1」………比較例1の略記

「比2」………比較例2の略記

*【0072】

【表5】

*30

第 1 表 (5)

実施例	促進耐侯	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
1	70	74	6	△~×	○~△	◎~◎	◎
2	68	72	4	△	○	◎~◎	◎
3	74	78	6	△~×	○~△	◎~◎	◎
4	70	75	13	×	△	○	◎~◎
5	75	77	7	△~×	○~△	◎~◎	◎

25

26

6	70	73	4	△	○	◎~◎	◎
7	84	92	8	△~×	○~△	◎~◎	◎
8	82	91	6	△	○	◎~◎	◎
9	76	80	7	△~×	○~△	◎~◎	◎
10	81	86	8	×	△	○	◎~◎
11	71	78	5	△	○~△	◎~◎	◎

【0073】《第1表の脚注》「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

【0074】上表中の「1」、「3」、「5」および *

第 1

*「7」は、それぞれ、「放置時間(hrs.)」を表わし、これらの各データは、「乾燥性」を示すものである。

【0075】

【表6】

表(6)

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
12	71	74	5	△	○	◎~◎	◎
13	75	79	7	△~×	○~△	◎~◎	◎
14	82	88	9	△~×	○~△	◎~◎	◎
15	81	86	5	△~×	○	◎~◎	◎
16	70	77	14	△~×	○~△	◎~◎	◎
17	73	80	6	△	○	◎~◎	◎
18	75	84	5	△	○	◎~◎	◎
19	76	81	8	△	○	◎~◎	◎
20	70	76	9	△~×	○~△	◎~◎	◎
比1	76	80	10	△	△~×	○~△	○
比2	74	81	9	△~×	△	○~△	◎~◎

【0076】

※ ※【表7】

第2表(1)		塗 料 配 合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
21	A-8	100	27	2			
22	A-8		31	2	N 14		
23	A-8		27	2			0.2
比較例1		市販アクリルウレタン系塗料(A)					
比較例2		市販アクリルウレタン系塗料(B)					

【0077】《第2表の脚注》

N……「1/4秒のニトロセローズ(1/4" N C)」の略記

光沢 ……60度鏡面反射率(%)

エリクセン値……単位:mm

*耐衝撃性 ……1/2インチのノッチ付、500g (荷重)、凹型

単位:mm

20 【0078】

* 【表8】

第 2 表(2)

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
21	94	~2H	100	>7	>50	○	◎	◎
22	95	H		>7	>50	○~△	◎	◎
23	96	~2H		>7	>50	○	◎	◎
比1	94	F	100	>7	>50	◎~○	×	×
比2	93	~H		>7	>50	○	×	×

【0079】《第2表の脚注》「光沢」、「鉛筆硬度」、「付着性」、「エリクセン値」、「耐衝撃性」ならびに「耐ガソリン性」を総称して、「塗膜諸物性」とする。また、「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

「100」……「100/100」の意味である。

【0080】鉛筆硬度の表示における、「~H」、「~※

※2H」および「~3H」は、それぞれ、順次、「F~H」、「H~2H」および「2H~3H」を表わすものとする。

40 【0081】

「比1」……比較例1の略記

「比2」……比較例2の略記

【0082】

【表9】

第 2 表 (3)

実施例	促進耐侯	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
21	69	74	6	△～×	○～△	◎～○	◎
22	69	71	5	△	○	◎～○	◎
23	74	74	6	△～×	○～△	◎～○	◎
比1	76	80	10	×	△～×	○～△	◎
比2	74	81	9	△～×	△	○～△	◎～○

【0083】《第2表の脚注》「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

【0084】上表中の「1」、「3」、「5」および「7」は、それぞれ、「放置時間(hrs.)」を表わし、これらの各データは、「乾燥性」を示すものである。

【0085】実施例24～33および比較例3～6
まず、「アクリディック44-198」〔大日本インキ化学工業(株)製のアクリルポリオール〕と「バーノックDN-950」(同上社製のイソシアネート化合物)とを、OH/NC O=1/1なる当量比となるようにして、シアニン・ブルーで青色に着色し、かつ、アルペースト1109MA〔東洋アルミニウム(株)製のアルミ・ペースト〕をも加えて10%のPWCにして下地塗料を調製し、次いで、これを「ボンデライト#144」処理ダイ銅板上にエアースプレーにてメトリック・ベース・コートせしめたのち、第3表に示すような配合割合でトップ・クリヤーを調製し〔但し、希釈シンナーとしてはキシレン/酢酸i-ブチル=90/10(重量比)を用いた。〕、エアースプレーにてクリヤー・コートを行ない、1時間セッティングさせたのち、60℃に20分間強制乾燥を行なって硬化塗膜を得た。

【0086】つまり、このシリーズの各実施例および比較例は、いわゆる「2コート・1ベーク系」についてのものである。しかるのち、この強制乾燥後7日間放置さ*

*せてから、それぞれの塗膜について性能評価を行なった。

【0087】各試験項目のうち、光沢、硬度、エリクセン、耐衝撃性、耐ガソリン性および耐候性は既設した通りのものであるが、相剥ぎ性および耐候性は既設した通りのものであるが、相剥ぎ性および仕上がり外観については下記の如き要領によったものである。

【0088】すなわち、「相剥ぎ性」はゴバン目を切ったのち、つまり、クロスカットを入れたのち、セロファン・テープによる剥離を行なって、トップコートとベースコートとの層間付着性をチェックしてなされるものであり、次の評価判定基準によった。

◎……………異状なし

×……………剥れあり

【0089】他方、「仕上がり外観」は塗面のメタルむら、正面ヅヤ、透しヅヤおよび肉持感を目視により総的に判断したものであり、次の評価判定基準によった。

◎……………優秀

○……………良好

△……………普通

×……………不良

【0090】以上の結果は、まとめて第3表に示す。なお、比較例3、4、5および6は、それぞれ、市販アクリルウレタン系自動車補修用塗料を用いた場合の例である。

【0091】

【表10】

第3表(1)

		トップ・クリヤーの配合割合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
24	A-3	100		2			
25	A-3					0.2	B 21
26	A-3			1		0.2	B 21
27	A-5			2			
28	A-5			2		0.2	
29	A-5						B 21
30	A-7			2			
31	A-7			2	E 31		
32	A-7				E 31		C 12
33	A-7			1	E 31	0.2	C 12

【0092】《第3表の脚注》

E.....「EAB-551-0.2」の略記

B.....「バーノック DN-950」の略記

C.....「コロネート EH」の略記

【0093】光沢60度鏡面反射率 (%)

*エリクセン値.....単位: mm

耐衝撃性1/2インチのノッチ付、500g (荷重)、凹型

30 単位: mm

【0094】

* 【表11】

第3表(2)

	トップ・クリヤーの配合割合
比較例3	市販アクリルウレタン系塗料 (C)
比較例4	市販アクリルウレタン系塗料 (D)
比較例5	市販アクリルウレタン系塗料 (E)
比較例6	市販アクリルウレタン系塗料 (F)

【0095】

※ ※【表12】

第3表(3)

	塗 膜 諸 物 性					
	光沢	鉛筆 硬 度	相 剥 ぎ 性	エリク セン値	耐 衝 撃 性	耐ガソ リン性
実施例 24	99	~2H	◎	>7	>50	◎~○
実施例 25	98	2H		>7	>50	◎
実施例 26	99	2H		>7	>50	◎
実施例 27	96	H		>7	45	○
実施例 28	96	H		>7	50	○
実施例 29	98	~2H		>7	>50	◎
実施例 30	95	H		6	40	○
実施例 31	92	~2H		7	40	○
実施例 32	94	2H		>7	45	◎
実施例 33	94	2H		>7	45	◎

【0096】

* * 【表13】

第3表(4)

	塗 膜 諸 物 性					
	光沢	鉛筆 硬 度	相 剥 ぎ 性	エリク セン値	耐 衝 撃 性	耐ガソ リン性
比較例3	95	H	◎	>7	>50	◎~○
比較例4	97	F		6	30	○
比較例5	91	H		<1	<10	△
比較例6	90	H		<1	<10	△~×

【0097】実施例34~40および比較例7~10
このシリーズの各実施例および比較例は顔料分散性につ
いての検討を行なうためのものであって、まず、エナメ
ルベースはいずれも、下記の如き所定のPWCになるよう
に変性共重合体(A-1)~(A-11)の100部
に対して、各顔料を秤取り、さらに、30部のキシレン
と200部のガラスビーズを各別に加えてサンドミルに
て2時間混練せしめて調製し、次いで、それぞれの練肉
エナメルベースに、そこに用いた変性共重合体の固型分※50

※に対して4%の、6%ナフテン酸コバルト/24%ナフ
テン酸鉛=50/50(重量比)なる混合物を加えて各
種の塗料を調製した。

【0098】白……「タイベークCR-93」、PW
C:35%

黒……「ロイヤル・スペクトラ・マークII」(米国コロ
ンビア・カーボン社製のカーボン・ブラック)、PW
C:30%

赤……「ファーストゲン・スーパーレッドBN」〔大日

35

36

本インキ化学工業(株)製のキナクリドン系顔料〕、PWC:10%

緑……「ファーストゲン・グリーンS」(同上社製のシアニン・グリーン)、PWC:10%

【0099】次いで、それぞれの塗料について顔料分散性の検討を行なったが、そのうち、まず、塗料のチキソ性および顔料の凝集の有無についての評価判定基準は次の通りである。

◎……異状なし

×……チキソ性または凝集があり、分散性不良

【0100】次に、四色混合系のスプレー/流し塗りの色差(ΔE)は白/黒/赤/緑=100/5/5/5(重量比)なる割合で、上記の各色のエナメルワニスを*

*混合し、さらに、6%ナフテン酸コバルト/24%ナフテン酸鉛=50/50(重量比)なる混合物を加えて調製された四色混合系塗料を各別にブリキ板上に、まず、スプレー塗装し、次いで、指触乾燥せしめたのち流し塗りせしめた塗板について色差(ΔE)を測定することにより行なわれるが、この値が小さいほど色差が小さく、したがって、顔料分散性が良好であるといえる。

【0101】以上の結果を、まとめて第4表に示すが、酸化チタン(「タイペークCR-93」)を用いた場合のチキソ性および顔料の凝集は、各実施例および比較例ともに認められなかったので、同表には示していない。

【0102】

【表14】

第4表(1)

第4表 (1)			実 施 例			
			3 4	3 5	3 6	3 7
使用した変性共重合体 (A)			A-1	A-2	A-3	A-4
顔 料 分 散 性	カーボン・ ブラック	チキソ性	○			
		顔料の凝集	○			
	キナクリドン 系赤色顔料	チキソ性	○			
		顔料の凝集	○			
	シアニン・ グリーン	チキソ性	○			
		顔料の凝集	○			
	四色混合系のスプレー／流 し塗りの色差 (ΔE)		0. 3	0. 4	0. 4	0. 3

【0103】

※ ※【表15】

第4表(2)

			実 施 例		
			38	39	40
使用した変性共重合体 (A)			A-5	A-6	A-7
顔 料 分 散 性	カーボン・	チキソ性	○		
	ブラック	顔料の凝集	○		
	キナクリドン	チキソ性	○		
	系赤色顔料	顔料の凝集	○		
	シアニン・	チキソ性	○		
	グリーン	顔料の凝集	○		
四色混合系のスプレー/流し塗りの色差 (ΔE)			0.4	0.5	0.5

【0104】

* * 【表16】

第4表(3)

			比 較 例			
			7	8	9	10
使用した変性共重合体 (A)			A-8	A-9	A-10	A-11
顔 料 分 散 性	カーボン・	チキソ性	×			
	ブラック	顔料の凝集	×			
	キナクリドン	チキソ性	×			
	系赤色顔料	顔料の凝集	×			
	シアニン・	チキソ性	×			
	グリーン	顔料の凝集	×			
四色混合系のスプレー/流し塗りの色差 (ΔE)			6.3	7.1	8.0	7.5

【0105】実施例41

参考例3で得られた変性ビニル系共重合体の溶液 (A-3) それ自体の100部のみを自動車補修塗料用樹脂として用いるべく、これを実施例24~33および比較例3~6と同様のシリーズの一環として、この変性ビニル

※系共重合体の溶液 (A-3) それ自体についての、塗膜の諸性能の評価を行った。つまり、かかる変性樹脂 (A-3) の100部を用い、かつ、その他の成分の使用は、一切、欠如するように変更した以外は、実施例24~33および比較例3~6と同様に行なったものである

る。それらの結果は、まとめて、第5表に示す。

【0106】実施例42

参考例3で得られた変性ビニル系共重合体の溶液（A-3）それ自体の100部と、酸化チタンの27部とから、これまた、自動車補修塗料用樹脂として用いるべく、これを実施例1～23ならびに比較例1および2と同様のシリーズの一環として、この変性ビニル系共重合体の着色物、すなわち、エナメル塗料についての、塗膜*

*の諸性能の評価を行った。つまり、かかる変性樹脂（A-3）の100部と、「タイペーク CR-93」の27部とを用い、かつ、その他の成分の使用は、一切、欠如するように変更した以外は、実施例1～23ならびに比較例1および2と同様にして行ったものである。それらの結果は、まとめて、第5表に示す。

【0107】

【表17】

第5表(1)

トップ・クリヤーの配合割合				塗膜諸物性(1-1)		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク CR-93」	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性
41	A-3	100	—	99	H	◎
塗料配合割合				塗膜諸物性(1-2)		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク CR-93」	光沢	鉛筆硬度	付着性能
42	A-3	100	27	93	~2H	100

【0108】《第5表の脚注》

※【表19】

光沢………60度鏡面反射率(%)

なお、表中の「~2H」は、「H~2H」を意味する。

また、表中の「100」は、「100/100」を意味する。

【0109】

30

【表18】

第5表(2)

塗膜諸物性(1-3)			
実施例	仕上がり外観	促進耐候	屋外曝露
41			

【0110】

※

第5表(3)

塗膜諸物性(1-4)									
実施例	A型	B型	促進	屋外	指触	1	3	5	7
42	◎	◎	66	72	8	×	△	○~△	◎~○

【0111】《第5表の脚注》

★式

「A型」………「リフティング性」なる物性を示すため

「B型」………同上

の、上塗りと下塗りとの組み合わせのうちの、その一形★50

「促進」………「耐候性」なる物性を示すためのもの

41

で、「促進耐候性」を意味する。
「屋外」………「耐候性」なる物性を示すためのもの
で、「屋外曝露」を意味する。
【0112】表中の「1」、「3」、「5」および
「7」は、それぞれ、「乾燥性」を示すための、「放置
時間(hrs.)」を意味する。
【0113】
【発明の効果】本発明の自動車補修塗料用樹脂組成物

42

は、つまり、特定の乾性油脂脂肪酸変性ビニル系共重合体
を必須のベース樹脂成分とし、セルローズ誘導体および
紫外線吸収剤をも含んで成る、さらには、ドライヤーお
よび/またはポリイソシアネートをも含んで成る、自動
車補修塗料用樹脂組成物は、とりわけ、光沢、乾燥性な
らびに肉持感などに優れ、しかも、下地塗膜ないしは既
設塗膜などを侵しにくいという、極めて実用性の高いも
のである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 201/00	P D D	7415-4 J		